



e)

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT(12) **Offenlegungsschrift**(10) **DE 101 52 122 A 1**

(51) Int. Cl. 7:

**C 09 B 47/04**

G 03 G 5/06

DE 101 52 122 A 1

(21) Aktenzeichen: 101 52 122.7  
 (22) Anmeldetag: 23. 10. 2001  
 (43) Offenlegungstag: 16. 5. 2002

(30) Unionspriorität:

2000-324023 24. 10. 2000 JP

(71) Anmelder:

Mitsubishi Paper Mills Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:

Horiuchi, Tamotsu, Tokio/Tokyo, JP; Nagamura, Hideki, Tokio/Tokyo, JP; Okaji, Makoto, Tokio/Tokyo, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Phthalocyanin-Zusammensetzung, Verfahren zu deren Herstellung und Elektrofotografischer Fotorezeptor

(57) Offenbart werden eine Phthalocyanin-Zusammensetzung, die sich zur Verwendung in einem elektrofotografischen Fotorezeptor eignet, der ein hohes Ladungspotenzial und eine hohe Empfindlichkeit sowie stabile Leistungsdaten zeigt und ergibt, ohne dass sich die verschiedenen Eigenschaften bei wiederholtem Gebrauch verändern, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ein elektrofotografischer Fotorezeptor, der mit der obigen Phthalocyanin-Zusammensetzung überzogen ist.

Durch die vorliegende Erfindung wird eine Phthalocyanin-Zusammensetzung bereitgestellt, die ein Oxititan-Phthalocyanin und eine Metall-freies Phthalocyanin umfasst und eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkel von  $(2\Theta \pm 0,2^\circ)$  von  $7,0^\circ$ ,  $9,0^\circ$ ,  $14,1^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $23,7^\circ$  und  $27,3^\circ$  und mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel von  $(2\Theta \pm 0,2^\circ)$  von  $9,5^\circ$  im  $\text{CuK}\alpha$ -1,541  $\text{\AA}$ -Röntgen-Beugungsspektrum aufweist, ferner wird ein Verfahren zur Herstellung der obigen Phthalocyanin-Zusammensetzung angegeben, wobei man eine Kristallumwandlungsbehandlung eines amorphen Oxititan-Phthalocyanins und eines amorphen Metall-freien Phthalocyanins in einem Lösungsmittel durchführt, das Wasser und ein Naphthalin enthält, und es wird auch ein elektrofotografischer Fotorezeptor bereitgestellt, umfassend ein elektrisch leitfähiges Substrat und eine darauf ausgebildete lichtempfindliche Schicht, worin die lichtempfindliche Schicht die obige Phthalocyanin-Zusammensetzung als Ladungserzeugungsmaterial enthält.

DE 101 52 122 A 1

# DE 101 52 122 A 1

## Beschreibung

### Hintergrund der Erfindung

5

#### 1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Phthalocyanin-Zusammensetzung, ein Verfahren zu deren Herstellung und einen elektrofotografischen Fotorezeptor. Insbesondere betrifft sie eine Phthalocyanin-Zusammensetzung, die sich zur Verwendung in einem elektrofotografischen Fotorezeptor eignet, der ein hohes Ladungspotenzial und eine hohe 10 Empfindlichkeit aufweist und dazu befähigt ist, stabile Leistungsdaten zu ergeben, ohne dass sich die verschiedenen Eigenschaften bei wiederholtem Gebrauch verändern, die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur wirksamen Herstellung der obigen Phthalocyanin-Zusammensetzung und eines elektrofotografischen Fotorezeptors, der mit der obigen Phthalocyanin-Zusammensetzung überzogen ist und die obigen ausgezeichneten Eigenschaften aufweist.

15

#### 2. Stand der Technik

[0002] In letzter Zeit ist die Elektrofotografie nicht nur auf dem Gebiet von Kopierern, sondern nun auch in breitem Umfang auf den Gebieten von Druckplatten, Gleit- und Mikrofilmen angewandt worden, auf denen die Fotografie in herkömmlicher Weise eingesetzt worden ist. Des weiteren werden Untersuchungen bezüglich der Anwendung der Elektrofotografie auf einen Hochgeschwindigkeitsdrucker mit einem Laser, einer LED oder mit CRT als Lichtquelle durchgeführt. Ferner haben kürzlich auch Untersuchungen begonnen, die die Anwendung fotoleitfähiger Materialien auf andere Einsatzgebiete als die elektrofotografischen Fotorezeptoren betreffen, wie elektrostatische Aufzeichnungselemente, Sensor-Materialien und EL-Vorrichtungen. Ein fotoleitfähiges Material und ein elektrofotografischer Fotorezeptor, in denen dieses angewandt wird, werden daher nachgefragt, um höheren Ansprüchen auf breiteren Anwendungsbereichen zu genügen. Für einen elektrofotografischen Fotorezeptor sind anorganische fotoleitfähige Materialien wie Selen, Cadmiumsulfid, Zinkoxid und Silizium bekannt, und diese sind umfangreich untersucht und in die Praxis eingeführt worden. Diese anorganischen Materialien weisen verschiedene Vorteile und gleichzeitig aber auch verschiedene Nachteile auf. Beispielsweise ist Selen insofern mangelhaft, als die damit verbundenen Herstellungsbedingungen streng sind und es wegen thermischer oder mechanischer Einwirkung leicht kristallisiert wird. Cadmiumsulfid und Zinkoxid sind bezüglich Feuchtigkeitsbeständigkeit und Haltbarkeit geringerwertig. Ferner ist zu sagen, dass Silizium ein geringes Ladungsvermögen aufweist und Schwierigkeiten bei der Herstellung macht. Außerdem stellen sich mit Selen und Cadmiumsulfid auch Toxizitätsprobleme ein.

[0003] Im Gegensatz dazu weisen organische fotoleitfähige Materialien insofern Vorteile auf, als sie sich beim Filmbildungsvermögen und auch bei der Flexibilität auszeichnen, um ein leichtes Gewicht und ausgezeichnete Transparenz aufzuweisen, und gut geeignet sind, um sich als Fotorezeptor einer Lichteinwirkung in einem breiten Wellenlängenbereich gemäß einem entsprechenden Sensibilisierverfahren anzupassen. Aus diesen Gründen erlangt deren Anwendung in der Praxis erhöhte Aufmerksamkeit.

[0004] Ein zur Verwendung in der Elektrofotografie vorgesehener Fotorezeptor sollte die folgenden allgemeinen Grundeigenschaften erfüllen. D. h., (1) muss er eine hohe Aufladbarkeit zu Corona-Entladung im Dunkeln aufweisen, (2) muss er frei von all zu vieler Leckage einer erhaltenen Aufladung im Dunkeln (von Dunkel-Verfall) sein, (3) soll er rasch eine Ladung bei Bestrahlung mit Licht verteilen (Licht-Verfall), und (4) soll er frei von restlicher Aufladung nach Bestrahlung mit Licht sein.

[0005] Allerdings sind bisher, als organische fotoleitfähige Materialien, fotoleitfähige Polymere, einschließlich Polyvinylcarbazol, auf verschiedene Weise untersucht worden, diese sind aber bezüglich Filmbildungsvermögen, Flexibilität und Haltvermögen nicht unbedingt zufriedenstellend, so dass nicht gesagt werden kann, dass sie in vollem Umfang die obigen grundsätzlichen Eigenschaften als Fotorezeptor aufweisen.

[0006] Organische niedermolekulare fotoleitfähige Verbindungen vermögen einen Fotorezeptor zu ergeben, der sich beim Filmbildungsvermögen, dem Haltvermögen und den mechanischen Eigenschaften wie der Biegsamkeit auszeichnet, wobei ein Bindemittel zur Bildung des Fotorezeptors ausgewählt wird, es dabei aber schwierig ist, eine Verbindung herauszufinden, die geeignet ist, die Eigenschaften hoher Empfindlichkeit beizubehalten.

[0007] Zur Überwindung der obigen Probleme sind organische Fotorezeptoren entwickelt worden, die höhere Empfindlichkeitseigenschaften aufweisen, die dadurch verliehen wurden, dass unterschiedliche Materialien eingesetzt wurden, die eine Ladungserzeugungsfunktion und eine Ladungübertragungsfunktion getrennt aufweisen. Diese Fotorezeptoren, die als Typ mit Funktionstrennung bezeichnet werden, sind dadurch gekennzeichnet, dass für individuelle Funktionen geeignete Materialien aus einem breiten Bereich von Materialien ausgewählt und ein Fotorezeptor mit vorbestimmten Leistungsdaten leicht hergestellt werden können, so dass entsprechende Untersuchungen in breitem Umfang durchgeführt worden sind.

[0008] Unter diesen Materialien sind verschiedene Materialien wie Phthalocyanin-Pigmente, Squarilium-Farbstoffe, Azo-Pigmente und Perylen-Pigmente als Material untersucht worden, das die Funktion der Ladungserzeugung aufweist. 60 Vor allem sind Azo-Pigmente auf verschiedene Weise untersucht und in breitem Umfang in die Praxis eingeführt worden, da sie diversifizierte Molekularstrukturen aufzuweisen vermögen und von ihnen erwartet werden kann, dass sie eine hohe Ladungserzeugungswirksamkeit zeigen und ergeben. Allerdings ist noch nicht geklärt worden, welche Beziehungen zwischen der Molekularstruktur und der Ladungserzeugungswirksamkeit der Azo-Pigmente bestehen. Unter diesen Umständen ist ein riesiges Volumen von Untersuchungen bezüglich entsprechender Synthesen durchgeführt worden, um optimale Strukturen herauszufinden, wobei allerdings noch keine Azo-Pigmente zugänglich gemacht worden sind, die die Erfordernisse und Bedingungen der obigen grundsätzlichen Eigenschaften und einer hohen Haltbarkeit als Fotorezeptor erfüllen.

[0009] In letzter Zeit werden ferner Laserstrahl-Drucker mit den Vorteilen einer hohen Geschwindigkeit, eines Bildes

hoher Qualität und stoßunempfindlicher Eigenschaften durch Anwendung von Laserstrahlen anstatt von herkömmlichem weißen Licht in breitem Umfang zusammen mit fortgeschrittenen Datenverarbeitungssystemen angewandt, und es wird daher angestrebt, Materialien zu entwickeln, die den entsprechenden Erfordernissen gerecht werden. Bei den Laserstrahlen wird ein Halbleiter-Laser, der auf eine Compact-Disk, Optic-Disk etc. in letzter Zeit angewandt worden ist und zunehmend angewandt wird und in beachtlicher Weise technisch weiterentwickelt worden ist, aktiv auf dem Gebiet von Druckern als kompaktes und hoch zuverlässiges Lichtquellenmaterial angewandt. In diesem Fall beträgt die Wellenlänge der Lichtquelle ungefähr 780 bis 830 nm, weshalb es sehr erwünscht ist, einen Fotorezeptor zu entwickeln, der Eigenschaften einer hohen Empfindlichkeit gegenüber Licht im nahen Infrarot-Bereich aufweist. Unter diesen Umständen werden Fotorezeptoren unter Anwendung von Phthalocyaninen, die insbesondere eine Lichtabsorption im nahen Infrarot-Bereich aufweisen, tatkräftig entwickelt.

[0010] Nicht nur unterscheiden sich Phthalocyanine beim Absorptionsspektrum, der Fotoleitfähigkeit usw. in Abhängigkeit von den Zentralmetallen, sondern Phthalocyanine mit einem identischen Zentral-Metall unterscheiden sich auch bei den obigen verschiedenen Eigenschaften in Abhängigkeit der Kristallformen, und es wird berichtet, dass Phthalocyanine mit spezifischen Kristallsformen für einen elektrofotografischen Fotorezeptor ausgewählt werden.

[0011] Was beispielsweise Oxititan-Phthalocyanin (nachfolgend bisweilen abgekürzt als "TiOPc") betrifft, offenbart JP-A-61-217050 ein  $\alpha$ -Form-TiOPc mit Haupt-Beugungspeaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $7,6^\circ$ ,  $10,2^\circ$ ,  $22,3^\circ$ ,  $25,3^\circ$ , und  $28,6^\circ$  im Röntgen-Beugungsspektrum, und JP-A-62-67094 offenbart ein  $\beta$ -Form-TiOPc mit Haupt-Beugungspeaks bei Bragg-Winkeln von  $9,3^\circ$ ,  $10,6^\circ$ ,  $13,2^\circ$ ,  $15,1^\circ$ ,  $15,7^\circ$ ,  $16,1^\circ$ ,  $20,8^\circ$ ,  $23,3^\circ$ ,  $26,3^\circ$  und  $27,1^\circ$ . Allerdings gelingt es mit diesen Phthalocyaninen nicht, die erforderlichen hohen Eigenschaften vollständig zu erfüllen.

[0012] Sogar bei Einschränkung der Phthalocyanine auf diejenigen mit einem Peak bei einem Bragg-Winkel ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) im Röntgen-Beugungsspektrum weist das II-Typ-TiOPc, von dem in JP-A-64-17066 berichtet wird, eine nur geringe Aufladbarkeit und eine nur niedrige Empfindlichkeit auf. JP-A-64-17066 offenbart ein Y-Form-TiOPc, das Haupt-Beugungspeaks bei  $9,5^\circ$ ,  $9,7^\circ$ ,  $11,7^\circ$ ,  $15,0^\circ$ ,  $23,5^\circ$ ,  $24,1^\circ$  und  $27,3^\circ$  aufweist und eine relativ gute Empfindlichkeit zeigt und ergibt. Allerdings weist es das Problem auf, dass es eine Umwandlung in eine andere Kristallform bei Dispergierung verursacht und seine Dispersion eine nur geringe Stabilität im Zeitablauf aufweist.

[0013] Ferner gibt es Berichte über die Verwendung eines Mischkristalls oder einer einfachen Mischung aus zwei oder mehr Phthalocyaninen als Ladungserzeugungsmaterial für einen elektrofotografischen Fotorezeptor. Beispielsweise offenbart JP-A-1-142659 eine  $\alpha$ -Form-TiOPc-Zusammensetzung, die  $\alpha$ -TiOPc und Metall-freies Phthalocyanin (nachfolgend bisweilen bezeichnet als "H<sub>2</sub>Pc") enthält. JP-A-2-170166 offenbart einen Mischkristall, der aus zwei oder mehr Phthalocyaninen mit unterschiedlichen Zentral-Metallen gebildet ist. JP-A-2-272067 offenbart eine X-Form-H<sub>2</sub>Pc-Zusammensetzung, enthaltend TiOPc und H<sub>2</sub>Pc. JP-A-4-351673 offenbart einen Mischkristall, der aus TiOPc und Hydroximetall-Phthalocyanin gebildet ist. JP-A-8-67829 offenbart ein Mischkristall-Material, das aus TiOPc und H<sub>2</sub>Pc gebildet ist und Haupt-Beugungspeaks bei Bragg-Winkel ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $6,8^\circ$ ,  $7,4^\circ$ ,  $15,0^\circ$ ,  $24,7^\circ$ ,  $26,2^\circ$  und  $27,2^\circ$  im Röntgen-Beugungsspektrum aufweist. Allerdings ergeben auch diese Materialien nicht die erforderlichen Eigenschaften.

[0014] Wie oben beschrieben, hat es verschiedene Verbesserungen bei der Herstellung elektrofotografischer Fotorezeptoren gegeben. Unter Berücksichtigung aller Umstände sind allerdings bisher noch keine elektrofotografischen Fotorezeptoren erhalten worden, die die obigen, für einen elektrofotografischen Fotorezeptor unabdingbaren Erfordernisse bezüglich der grundsätzlichen Eigenschaften, einer hohen Haltbarkeit und dgl. erfüllen.

#### Offenbarung der Erfindung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0015] Unter diesen Umständen ist es eine erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Phthalocyanin-Zusammensetzung bereitzustellen, die sich für einen elektrofotografischen Fotorezeptor eignet, der eine hohe Aufladbarkeit und eine hohe Empfindlichkeit zeigt und ergibt und stabile Leistungsdaten aufweist, ohne dass sich die verschiedenen Eigenschaften sogar bei wiederholtem Gebrauch verändern.

[0016] Es ist eine zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur wirksamen Herstellung der obigen Phthalocyanin-Zusammensetzung anzugeben.

[0017] Eine dritte Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen elektrofotografischen Fotorezeptor bereitzustellen, der mit der obigen Phthalocyanin-Zusammensetzung überzogen ist und die obigen ausgezeichneten Eigenschaften aufweist.

[0018] Zur Lösung der obigen Aufgaben haben die hier auftretenden Erfinder sorgfältige Untersuchungen durchgeführt und herausgefunden, dass die obige erste Aufgabe mit einer Phthalocyanin-Zusammensetzung gelöst wird, die ein Oxititan-Phthalocyanin und ein Metall-freies Phthalocyanin umfasst und spezifische Bragg-Winkel im Röntgen-Beugungsspektrum aufweist, dass die obige zweite Aufgabe mit einem Verfahren zur Herstellung der obigen Phthalocyanin-Zusammensetzung durch Kristallumwandlungsbehandlung eines amorphen Oxititan-Phthalocyanins und eines amorphen Metall-freien Phthalocyanins in einem spezifischen Lösungsmittel gelöst wird, und dass die obige dritte Aufgabe mit einem elektrofotografischen Fotorezeptor gelöst wird, der die obigen ausgezeichneten Eigenschaften aufweist, die durch Bildung einer lichtempfindlichen Schicht erhalten werden, die die obige Phthalocyanin-Zusammensetzung auf einem leitfähigen Substrat enthält. Die vorliegende Erfindung ist auf der Grundlage der obigen Erkenntnisse erfolgreich durchgeführt und abgeschlossen worden.

[0019] D. h., gemäß der vorliegenden Erfindung wird (1) eine Phthalocyanin-Zusammensetzung bereitgestellt, die mindestens ein Oxititan-Phthalocyanin und ein Metall-freies Phthalocyanin umfasst und eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $7,0^\circ$ ,  $9,0^\circ$ ,  $14,1^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $23,7^\circ$  und  $27,3^\circ$  in einem CuK $\alpha$ -1.54 Angström(Å)-Röntgen-Beugungsspektrum und mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $9,5^\circ$  im CuK $\alpha$ -1.541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum aufweist.

[0020] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird (2) auch ein Verfahren zur Herstellung einer Phthalocyanin-Zusammensetzung angegeben, wobei man eine Kristallumwandlungsbehandlung eines amorphen Oxititan-Phthalocyanins und eines amorphen Metall-freien Phthalocyanins in einem Lösungsmittel, enthaltend Wasser und ein Naphthalin, durch-

# DE 101 52 122 A 1

führt, um diese in eine Zusammensetzung zu überführen, die ein Oxititan-Phthalocyanin und ein Metall-freies Phthalocyanin enthält und eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $7,0^\circ$ ,  $9,0^\circ$ ,  $14,1^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $23,7^\circ$  und  $27,3^\circ$  in einem  $\text{CuK}\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum und mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $9,5^\circ$  im  $\text{CuK}\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum aufweist.

5 [0021] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ferner (3) ein elektrofotografischer Fotorezeptor bereitgestellt, umfassend ein elektrisch leitfähiges Substrat und eine darauf ausgebildete lichtempfindliche Schicht, wobei die lichtempfindliche Schicht die obige unter (1) beschriebene Phthalocyanin-Zusammensetzung als ein Ladungserzeugungsmaterial enthält.

## 10 Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0022] Fig. 1 ist ein Röntgen-Beugungsspektrum von in Beispiel 1 (1) erhaltenem  $\text{TiOPc}$ .  
[0023] Fig. 2 ist ein Röntgen-Beugungsspektrum von in Beispiel 1 (2) erhaltenem  $\text{TiOPc}$ .  
[0024] Fig. 3 ist ein Röntgen-Beugungsspektrum von in Beispiel 1 (3) erhaltenem  $\text{H}_2\text{Pc}$ .  
15 [0025] Fig. 4 ist ein Röntgen-Beugungsspektrum einer in Beispiel 1 (4) erhaltenen Phthalocyanin-Zusammensetzung.  
[0026] Fig. 5 ist ein Röntgen-Beugungsspektrum einer in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Phthalocyanin-Zusammensetzung.  
[0027] Fig. 6 ist ein Röntgen-Beugungsspektrum einer in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Phthalocyanin-Zusammensetzung.

## 20 Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

[0028] Die Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält mindestens ein Oxititan-Phthalocyanin und ein Metallfreies Phthalocyanin, und diese Phthalocyanine sind mit einem bekannten Herstellverfahren erhältlich. Das Herstellverfahren ist beispielsweise in "Phthalocyanine Compunds" von F.H. Moser und A.L. Thomas (1963) beschrieben, und die Phthalocyanine sind gemäß dem darin beschriebenen Verfahren leicht erhältlich. Ferner beinhaltet das Verfahren zur Herstellung von z. B. Oxytitan-Phthalocyanin ( $\text{TiOPc}$ ) ein Verfahren, wobei Phthalodinitril und Titanetetrachlorid kondensiert werden, und ein Verfahren, wobei 1,3-Diiminoisoindolin mit Titanetraalkoxid umgesetzt wird, offenbart in PB85172. FIAT. FINAL REPORT 1313, Feb. 1, 1948, JP-A-1-142658 und in JP-A-1-221461. Diese Reaktionen werden vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, und das organische Lösungsmittel schließt vorzugsweise inerte Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt wie 1-Chlornaphthalin, 2-Chlornaphthalin, 1-Methyl-naphthalin, 1-Methoxinaphthalin, Diphenylnaphthalin, Ethylenglycoldialkylether, Chinolin, Sulfolan, Dichlorbenzol, N-Methyl-2-pyrrolidon und Dichlortoluol ein.

[0029] Die mit den obigen Verfahren erhaltenen Phthalocyanine werden mit Säure, Alkali, Aceton, Methanol, Ethanol, Methylalketon, Tetrahydrofuran, Pyridin, Chinolin, Sulfolan, 1-Chlornaphthalin, Toluol, Xylol, Dioxan, Chloroform, Dichlorethan, N,N-Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon oder mit Wasser gereinigt, wobei Phthalocyanine hoher Reinheit zur Verwendung auf elektrophotografischem Gebiet erhältlich sind. Das Reinigungsverfahren schließt ein Waschverfahren, ein Umkristallisatonsverfahren, ein Extraktionsverfahren mit einem Soxhlet-Extraktor, ein Wärmesuspensionsverfahren und ein Sublimationsverfahren ein. Das Reinigungsverfahren soll nicht auf diese eingeschränkt sein, und es können Reinigungsverfahren angewandt werden, solange unreagierte Materialien und Nebenprodukte beseitigt werden.

[0030] Die Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält mindestens Oxititan-Phthalocyanin ( $\text{TiOPc}$ ) und ein Metall-freies Phthalocyanin ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ), und es kann ferner Phthalocyanine enthalten, die sich von  $\text{TiOPc}$  und  $\text{H}_2\text{Pc}$  unterscheiden. Die Phthalocyanine, die gegebenenfalls enthalten sein können, können bekannte Phthalocyanine und Derivate davon sein. Die Derivate schließen ein Phthalocyanin, dessen Isoindol-Ring einen Substituent aufweist und ein Phthalocyanin mit einem Ligand als Zentral-Metall ein. Spezifische Beispiele der Phthalocyanine, die gegebenenfalls enthalten sein können, schließen Vanadyl-, Kupfer-, Aluminium-, Gallium-, Indium-, Germanium-, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Zirkon-, Hafnium-, Magnesium-, Zinn-, Zink-, Kobalt-, Nickel-, Barium-, Beryllium-, Cadmium-, Eisen-, Silizium-, Blei-, Silber-, Gold-, Platin-, Ruthenium-, Palladium-, Metall-freie und Titanyl-Phthalocyanine ein. Unter diesen sind Oxivanadin-, Chloraluminum-, Chlorgallium-, Chlorindium-, Dichlorgermanium-, Hydroxialuminium-, Hydroxigallium-, Hydroxiindium- und Dihydroxigermanium-Phthalocyanin besonders bevorzugt.

[0031] Betreffend das Mengenverhältnis von  $\text{TiOPc}$  zu den sich von  $\text{TiOPc}$  unterscheidenden Phthalocyaninen in der Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Zusammensetzung beträgt die Menge der sich vom  $\text{TiOPc}$  unterscheidenden Phthalocyanine pro 100 Gew. Teile  $\text{TiOPc}$  vorzugsweise 0,1 bis 50 und noch bevorzugter 1 bis 40 Gew. Teile. Die sich von  $\text{TiOPc}$  unterscheidenden Phthalocyanine können  $\text{H}_2\text{Pc}$  alleine sein, oder sie können eine Mischung aus  $\text{H}_2\text{Pc}$  und den obigen gegebenenfalls ausgewählten Phthalocyaninen sein. Betreffend das Mischungsverhältnis von  $\text{H}_2\text{Pc}$  zu den obigen gegebenenfalls ausgewählten Phthalocyaninen beträgt die Menge der obigen gegebenenfalls ausgewählten Phthalocyanine pro 100 Gew. Teile  $\text{H}_2\text{Pc}$  vorzugsweise 100 und noch bevorzugter 50 Gew. Teile oder weniger.

[0032] Die Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält mindestens Oxititan-Phthalocyanin und ein Metallfreies Phthalocyanin und weist eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $7,0^\circ$ ,  $9,0^\circ$ ,  $14,1^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $23,7^\circ$  und  $27,3^\circ$  im  $\text{CuK}\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum und mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $9,5^\circ$  im  $\text{CuK}\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum auf. Bei Verwendung als Ladungserzeugungsmaterial in einem elektrofotografischen Fotorezeptor vermag die Phthalocyanin-Zusammensetzung einen elektrofotografischen Fotorezeptor zu ergeben, der ein hohes Ladungspotenzial und eine hohe Empfindlichkeit aufweist und stabile Leistungsdaten zeigt und ergibt, ohne dass sich die verschiedenen Eigenschaften auch bei wiederholtem Gebrauch verändern.

[0033] Die Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung mit den obigen Eigenschaften kann mit dem

# DE 101 52 122 A 1

folgenden Verfahren der vorliegenden Erfindung wirksam hergestellt werden.

[0034] Im Verfahren der vorliegenden Erfindung werden anorphes Oxititan-Phthalocyanin und amorphes Metall-freies Phthalocyanin durch Kristallumwandlung in einem Lösungsmittel, das Wasser und ein Naphthalin enthält, behandelt, um sie in eine Endzusammensetzung zu überprüfen, die ein Oxititan-Phthalocyanin und ein Metall-freies Phthalocyanin enthält und eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) von  $7.0^\circ$ ,  $9.0^\circ$ ,  $14.1^\circ$ ,  $18.0^\circ$ ,  $23.7^\circ$  und  $27.3^\circ$  im CuK $\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum und mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) von  $9.5^\circ$  im CuK $\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum aufweist. 5

[0035] Die amorphen Phthalocyanine zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung, d. h. das amorphe TiOPc und das amorphe H<sub>2</sub>Pc, sind vorzugsweise amorphe Phthalocyanine, die erhalten werden, indem Phthalocyanine mit einem Säure-Pastenverfahren amorph gemacht werden. Das Säure-Pastenverfahren betrifft ein Verfahren, wobei Phthalocyanine in einer starken Säure wie konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die entstandene Lösung in ein schwaches Lösungsmittel wie Wasser zur Bildung von Partikeln gegossen werden. Das Säure-Pastenverfahren, das in der vorliegenden Erfindung angewandt wird, betrifft ein Verfahren, bei welchem TiOPc in einer starken Säure wie konzentrierter Schwefelsäure gelöst oder in eine Aufschlammung davon in einem solchen Lösungsmittel überführt, die entstandene Lösung oder Aufschlammung mit Wasser oder dgl. verdünnt werden, um einen Kristall auszufällen, und der erhaltene Kristall anschließend mit Wasser, Methanol und dgl. gewaschen wird. TiOPc, das in den amorphen Zustand überführt werden soll, kann jede Kristallform aufweisen. 10 15

[0036] Obwohl nicht spezifisch eingeschränkt, schließt das Naphthalin zur Verwendung im Verfahren zur Herstellung der Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung Naphthalin, 1-Methyl-, 2-Methyl-, 1-Chlor-, 1-Methoxy-, 2-Phenoxy-, 2-Benzylloxinaphthalin und eine Mischung aus 2 Verbindungen davon ein. 20

[0037] Im Verfahren zur Herstellung einer Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung werden das obige Naphthalin und Wasser in Kombination verwendet. Während das Mengenverhältnis der amorphen Phthalocyanine zu Wasser nicht spezifisch eingeschränkt ist, solange die Phthalocyanine dispergiert werden, beträgt jedoch ganz allgemein die Menge des Wassers, bezogen auf 1 Gew. Teil der amorphen Phthalocyanine, vorzugsweise 2 bis 100 Gew. Teile. Ebenso beträgt, betreffend das Mengenverhältnis der amorphen Phthalocyanine und des Naphthalins, die Menge des Naphthalins pro 100 Gew. Teile der Phthalocyanine vorzugsweise 10 bis 500 und noch bevorzugter 50 bis 500 Gew. Teile. 25

[0038] Ferner kann das Naphthalin in Kombination mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln verwendet werden. Spezifisch schließen die organischen Lösungsmittel, die in Kombination eingesetzt werden können, Alkohol-Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol und Isopropylalkohol, Keton-Lösungsmittel wie Aceton, Methylethylketon und Methylethylsobutylketon, Ester-Lösungsmittel wie Ethylformat, Ethylacetat und n-Butylacetat, Ether-Lösungsmittel wie Diethylether, Dimethoxiethan, Tetrahydrofuran, Dioxolan, Dioxan und Anisol, Amid-Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N-Methyl-2-pyrrolidon, Kohlenwasserstoffhalogenid-Lösungsmittel wie Dichlormethan, Chloroform, Bromoform, Methyljodid, Dichlorethan, Trichlorethan, Trichlorethylen, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol und  $\alpha$ -Chlornaphthalin, und Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wie Pentan, n-Heptan, n-Octan, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cyclohexadien, Benzol, Toluol, o-Xylool, m-Xylool, p-Xylool, Ethylbenzol, Cumol und Terpinolen ein. Unter diesen sind Keton- und Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel bevorzugt. Diese Lösungsmittel können allein oder in Kombination verwendet werden. 30 35

[0039] Betreffend das Mengenverhältnis des Naphthalins zu dem bzw. den obigen organischen Lösungsmitteln, beträgt bei Verwendung des bzw. der organischen Lösungsmittel zur Kristallumwandlung die Menge des bzw. der organischen Lösungsmittel pro 100 Gew. Teile Naphthalin vorzugsweise 1000 oder weniger und bevorzugter 200 Gew. Teile oder weniger. 40

[0040] Im Verfahren zur Herstellung einer Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegt die Temperatur zur Kristallumwandlungsbehandlung vorzugsweise im Bereich von 80 bis 100°C, und die Kristallumwandlungsbehandlung wird bevorzugter unter Röhren durchgeführt. Das Rührverfahren beinhaltet ein Verfahren unter Anwendung eines Rührers, einer Kugel-Mühle, einer Konditionierzvorrichtung für Farben, einer Sand-Mühle, einer Reib- oder Dispergier-Vorrichtung und eines Ultraschall-Dispergierverfahrens. Jedes Rührverfahren kann angewandt werden, solange die Dispergierung durchführbar ist, und das Dispergierverfahren soll nicht auf jene Verfahren eingeschränkt sein. Die zur Umwandlung erforderliche Zeitspanne beträgt vorzugsweise 5 s bis 120 h, bevorzugter 10 s bis 50 h und ganz bevorzugt 1 min bis 50 h. 45

[0041] Die obige Kristallumwandlungsbehandlung kann in der Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels durchgeführt werden. Das oberflächenaktive Mittel kann aus kationischen, nichtionischen und anionischen oberflächenaktiven Mitteln ausgewählt sein, und die Menge des oberflächenaktiven Mittels pro 100 Gew. Teile der amorphen Phthalocyanine beträgt vorzugsweise 0,001 bis 50 und noch bevorzugter 0,5 bis 5 Gew. Teile. 50

[0042] Gemäß dem obigen Verfahren wird die Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung gut erhalten, die mindestens Oxititan-Phthalocyanin und ein Metall-freies Phthalocyanin enthält und eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) von  $7.0^\circ$ ,  $9.0^\circ$ ,  $14.1^\circ$ ,  $18.0^\circ$ ,  $23.7^\circ$  und  $27.3^\circ$  im CuK $\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum und mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) von  $9.5^\circ$  im CuK $\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum aufweist. 55

[0043] Der elektrofotografische Fotorezeptor der vorliegenden Erfindung umfasst ein elektrisch leitfähiges Substrat und eine darauf ausgebildete lichtempfindliche Schicht, wobei die lichtempfindliche Schicht die obige Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst. 60

[0044] Die Form des elektrofotografischen Fotorezeptors der vorliegenden Erfindung ist nicht kritisch. Beispielsweise gibt es einen elektrofotografischen Fotorezeptor mit einem elektrisch leitfähigen Substrat und einer einzelnen lichtempfindlichen Schicht, die auf dem elektrisch leitfähigen Substrat gebildet ist und ein Ladungserzeugungsmaterial, ein Ladungsübertragungsmaterial und ein filmbildendes Bindemittelharz enthält. Ferner ist ein elektrofotografischer Fotorezeptor mit einem elektrisch leitfähigen Substrat und einer mehrschichtigen lichtempfindlichen Schicht bekannt, die auf dem elektrisch leitfähigen Substrat und aus einer Ladungserzeugungsschicht, die ein Ladungserzeugungsmaterial und

ein filmbildendes Bindemittelharz enthält, und aus einer Ladungsübertragungsschicht gebildet ist, die ein Ladungsübertragungsmaterial und ein filmbildendes Bindemittelharz enthält.

[0045] In diesem Fall gibt es kein Problem, das eine Oberschicht, die Ladungserzeugungsschicht oder die Ladungsübertragungsschicht darstellen könnten. Ferner können eine Unter-Überzugsschicht zwischen dem elektrisch leitfähigen Substrat und der lichtempfindlichen Schicht und eine obere Überzugsschicht auf dem Fotorezeptor, erforderlichenfalls, gebildet werden. In der mehrschichtigen lichtempfindlichen Schicht kann eine Zwischenschicht zwischen der Ladungserzeugungsschicht und der Ladungsübertragungsschicht, erforderlichenfalls, gebildet werden.

[0046] Im elektrofotografischen Fotorezeptor der vorliegenden Erfindung schließt das elektrisch leitfähige Substrat beispielsweise eine Walze aus Metall, eine Metall-Platte und ein platten-, walzen- oder bandförmiges Substrat aus Papier oder einem Kunststofffilm ein, das elektrisch leitfähig gemacht ist.

[0047] Als ladungserzeugendes Material im elektrofotografischen Fotorezeptor der vorliegenden Erfindung wird die Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet, d. h. eine Phthalocyanin-Zusammensetzung, die mindestens Oxititan-Phthalocyanin und ein Metall-freies Phthalocyanin enthält und eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) von  $7.0^\circ, 9.0^\circ, 14.1^\circ, 18.0^\circ, 23.7^\circ$  und  $27.3^\circ$  im CuK $\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum und mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) von  $9.5^\circ$  im CuK $\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum aufweist. Die obige Phthalocyanin-Zusammensetzung kann in Kombination mit weiterem Ladungserzeugungsmaterial verwendet werden. Das "weitere" Ladungserzeugungsmaterial, das in Kombination verwendet werden kann, schließt einen Triphenylmethan-, Xanthen-, Acridin-, Thiazin-, Pyrylium-, Azulenium-, Thiilium-, Cyanin-, Squarilium-, Pyrrolopyrrol-, einen polyzyklischen Chinon-, einen Perylen-, Perinon-, Anthrachinon-, Dioxadin- und einen Azo-Farbstoff sowie weitere Phthalocyanine ein. Diese Ladungserzeugungsmaterialien können allein oder in Form einer Mischung verwendet werden.

[0048] Ferner schließt das Ladungsübertragungsmaterial zur Verwendung im elektrofotografischen Fotorezeptor der vorliegenden Erfindung ein Lochübertragendes Material und ein Elektron-übertragendes Material ein. Beispiele des ersten Loch-übertragenden Materials schließen bekannte Oxadiazole, Triphenylmethane, Pyrazoline, Hydrazone, Tetraarylbenzidine und Stilbene ein. Unter diesen sind Hydrazone und Stilbene besonders bevorzugt. Diese Materialien können allein oder in Kombination verwendet werden.

[0049] Beispiele des letzteren Elektron-übertragenden Materials schließen Chloranil, Tetracyanoethylen, Tetracyano-chinodimethan, 2,4,7-Trinitro-9-fluoren, 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluoren, 2,4,5,7-Tetranitrooxanthon, 2,4,8-Trinitrotioxanthon, 1,3,7-Trinitro dibenzothiophen und 1,3,7-Trinitro dibenzothiophen-5,5-dioxid ein. Diese Elektronübertragenden Materialien können allein oder in Kombination verwendet werden.

[0050] Ein Sensibilisiermittel zur Intensivierung des die Empfindlichkeit erhöhenden Effekts kann ferner die lichtempfindliche Schicht eine Elektron-aufnehmende Verbindung enthalten. Beispiele der Elektron-aufnehmenden Verbindung schließen Chinone wie 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, 1-Nitroanthrachinon, 1-Chlor-5-nitroanthrachinon, 2-Chloranthrachinon und Phenanthrenchinon, Aldehyde wie 4-Nitrobenzaldehyd, Ketone wie 9-Benzoylanthracen, Indandion, 3,5-Dinitrobenzophenon und 3,3',5,5'-Tetranitrobenzophenon, Säureanhydride wie Phthalsäureanhydrid und 4-Chlor-naphthalinsäureanhydrid, Cyanoverbindungen wie Terephthalalmalonitrit, 9-Anthrylmethylidenmalonitrit, 4-Nitrobenzalmalonitrit und 4-(p-Nitrobenzoyloxi)benzalmalonitrit, und Phthalide wie 3-Benzalphthalid, 3-( $\alpha$ -Cyano-p-nitrobenzal)phthalid und 3-( $\alpha$ -Cyano-p-nitrobenzal)-4,5,6,7-tetrachlorphthalid ein.

[0051] Im elektrofotografischen Fotorezeptor der vorliegenden Erfindung schließt das filmbildende Bindemittelharz, das zur Bildung der lichtempfindlichen Schicht verwendet wird, verschiedene Bindemittelharze in Abhängigkeit von den Anwendungsgebieten des Fotorezeptors ein. Beispiele des filmbildenden Bindemittelharzes zur Verwendung auf dem Gebiet eines Fotorezeptors eines Kopierers schließen ein Polystyrol-, Polyvinylacetal-, Polysulfon-, Polycarbonat-, Vinylacetat-Crotonsäure-Copolymer-, Polyester-Polyphenylenoxid-, Polyarylat-, Alkyd-, Acryl-, Methacryl-, Phenoxy- und ein Polyvinylchlorid-Harz ein. Unter diesen Harzen zeichnen sich das Polystyrol-, Polyvinylacetal-, Polycarbonat-, Polyester- und das Polyarylat-Harz bezüglich der Potenzial-Charakteristika des Fotorezeptors aus. Die obigen Harze können Homopolymere oder Copolymeren sein, und sie können allein oder in Kombination eingesetzt werden.

[0052] In der einschichtigen lichtempfindlichen Schicht beträgt die Menge des obigen Bindemittels (Bindemittelharzes) pro 100 Gew. Teile der Gesamtheit der Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung und des Ladungsübertragungsmaterials vorzugsweise 10 bis 500 und bevorzugter 50 bis 250 Gew. Teile. In der mehrschichtigen lichtempfindlichen Schicht beträgt die Menge des obigen Bindemittels (Bindemittelharzes) pro 100 Gew. Teile der Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung in der Ladungserzeugungsschicht vorzugsweise 10 bis 500 und bevorzugter 50 bis 250 Gew. Teile, und die Menge des obigen Bindemittels (Bindemittelharzes) pro 100 Gew. Teile des Ladungsübertragungsmaterials in der Ladungsübertragungsschicht beträgt vorzugsweise 10 bis 500 und bevorzugter 50 bis 250 Gew. Teile. Ist das Mengenverhältnis des Bindemittels zu groß, sinken die Ladungserzeugungs- oder die Ladungsübertragungswirksamkeit ab. Ist sie zu klein, verringert sich das Filmbildungsvermögen, und der Fotorezeptor kann sich bei wiederholtem Gebrauch verschlechtern, oder es kann der Überzug Löcher aufweisen.

[0053] Einige der obigen Bindemittel sind geringerwertig bezüglich der mechanischen Festigkeit wie der Zugspannungs-, Biege- oder Druckfestigkeit. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften kann das Bindemittel eine Substanz enthalten, um dem Bindemittel Plastizität zu verleihen. Spezifische Beispiele dieser Substanz zur Verleihung von Plastizität schließen Phthalsäureester (z. B. DOP und DBP), Phosphorsäureester (z. B. TCP und TOP), Sebacinsäureester, Adipinsäureester, Nitrilgummi und chlorierte Kohlenwasserstoffe ein. Da diese Substanzen einen gegenläufigen Effekt auf die elektrofotografischen Eigenschaften ausüben können, wenn sie in mehr als der notwendigen Menge zugegeben werden, beträgt die Menge der obigen Substanz pro 100 Gew. Teile des Bindemittels vorzugsweise 20 Gew. Teile oder weniger.

[0054] Außerdem kann, erforderlichenfalls, die lichtempfindliche Schicht ein Antioxidans und ein Mittel zur Verhinderung einer Kräuselung als Additive sowie ein Nivelliermittel zur Verbesserung der Überziehbarkeit enthalten.

[0055] Der elektrofotografische Fotorezeptor der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden, indem man in einem Lösungsmittel die obigen verschiedenen Materialien zur Bildung einer lichtempfindlichen Schicht auflöst oder dispergiert, man die entstandene Überzugslösung auf das oben erläuterte elektrisch leitfähige Substrat aufbringt und den

aufgebrachten Überzug trocknet, um die lichtempfindliche Schicht zu bilden. Das Lösungsmittel, das sich zur Herstellung der Überzugslösung eignet, schließt Wasser, Alkohol-Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol und Isopropylalkohol, Keton-Lösungsmittel wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon, Ester-Lösungsmittel wie Ethylformat, Ethylacetat und n-Butylacetat, Ether-Lösungsmittel wie Diethylether, Dimethoxiethan, Tetrahydrofuran, Dioxolan, Dioxan und Anisol, Amid-Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N-Methyl-2-pyrrolidon, halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wie Dichlormethan, Chloroform, Bromoform, Methyljodid, Dichlorethan, Trichlorethan, Trichlorethylen, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol und 1-Chlornaphthalin, und Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wie n-Pantan, n-Hexan, n-Octan, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cyclohexadien, Benzol, Toluol, o-Xylool, m-Xylool, p-Xylool, Ethylbenzol und Cumol ein. Unter diesen sind Keton-, Ester- oder halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel bevorzugt. Diese Lösungsmittel werden allein oder in Kombination verwendet.

[0056] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Phthalocyanin-Zusammensetzung bereitgestellt, die sich zur Verwendung in einem elektrofotografischen Fotorezeptor eignet, der ein hohes Aufladungspotenzial und eine hohe Empfindlichkeit aufweist und stabile Leistungsdaten zu ergeben vermag, ohne dass sich die Eigenschaften bei wiederholtem Gebrauch verändern. Ferner wird durch die vorliegende Erfindung ein elektrofotografischer Fotorezeptor mit den obigen ausgezeichneten Eigenschaften durch Bildung einer lichtempfindlichen Schicht bereitgestellt, die die obige Phthalocyanin-Zusammensetzung auf einem elektrisch leitfähigen Substrat aufweist.

[0057] Die vorliegende Erfindung wird nun noch etwas detaillierter unter Bezug auf die folgenden Beispiele erläutert, wobei die vorliegende Erfindung allerdings nicht auf diese Beispiele eingeschränkt sein soll.

5

10

15

20

### Beispiel 1

[0058] (1) 20,0 g Phthalodinitril wurden in 200 mL 1-Chlornaphthalin gelöst, und es wurden unter einer Stickstoff-Atmosphäre 9,0 g Titantrachlorid zugetropft. Nach der Zugabe wurde die Mischung unter Erhitzen bei 240°C gerührt. Nach 3 h wurde die Reaktion beendet, die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gewonnen, und es wurden die Kristalle mit 1-Chlornaphthalin und Methanol vollständig gewaschen, um Dichlortitan-Phthalocyanin zu ergeben. Das Dichlortitan-Phthalocyanin wurde zusammen mit 150 mL konzentriertem wässrigen Ammoniak unter Erwärmen und Rühren am Rückfluss gehalten. Nach 1 h wurde die Reaktion beendet, und es wurden die Kristalle durch Filtration gewonnen, um 17,4 g TiOPc zu ergeben. Die gewonnenen Kristalle wurden bezüglich eines CuK $\alpha$ -Röntgen-Beugungsspektrums mit einem Röntgen-Diffraktometer (RAD-C-System, hergestellt von Rigaku Denki K.K.) vermessen, um deren Kristallform zu ermitteln und zu bestimmen. **Fig. 1** zeigt das Messergebnis.

25

30

Messbedingungen:

Röntgen-Röhre: Cu

35

Spannung: 40,0 kV

Strömkraft: 100,0 mA

Start-Winkel: 3,0°

40

Stopp-Winkel: 40,0°

Stufen-Winkel: 0, 02°

[0059] (2) 10,0 g TiOPc, erhalten in der obigen Stufe (1), wurden stufenweise zu 100 mL bei ca. 2°C gekühlter konzentrierter Schwefelsäure gegeben und darin aufgelöst. Die entstandene Lösung wurde stufenweise in 1000 mL gekühltes Eiswasser gegossen, um Kristalle auszufällen. Die Kristalle wurden durch Filtration gewonnen und mit 1000 mL Wasser 2mal und mit 1000 mL Methanol einmal gewaschen, um 9,3 g Kristalle zu ergeben. **Fig. 2** zeigt das Röntgen-Beugungsspektrum der Kristalle.

45

[0060] (3) 10,0 g H<sub>2</sub>Pc (MCP-80, hergestellt von Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.) wurden stufenweise zu 100 mL bei ca. 2°C gekühlter konzentrierter Schwefelsäure gegeben und darin aufgelöst. Die entstandene Lösung wurde stufenweise in 1000 mL gekühltes Eiswasser gegossen, um Kristalle auszufällen. Die Kristalle wurden durch Filtration gewonnen und mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen, um 9,4 g Kristalle zu ergeben. **Fig. 3** zeigt das Röntgen-Beugungsspektrum der Kristalle.

50

[0061] (4) 0,7 g TiOPc, erhalten in der obigen Stufe (2), 0,3 g H<sub>2</sub>Pc, erhalten in der obigen Stufe (3), und 28,0 g Wasser wurden in einen 100-mL-Kolben gegeben und unter Erwärmen bei 85°C gerührt. Nach 10 min wurden 2,0 g Naphthalin zugefügt, und die Mischung wurde unter Erwärmen bei der obigen Temperatur weitergerührt. Nach 1 h wurde die Reaktion beendet, und man ließ die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen. Kristalle wurden durch Filtration gewonnen und mit Methanol gewaschen, und als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. **Fig. 4** zeigt das Röntgen-Beugungsspektrum der erhaltenen Kristalle. **Fig. 4** zeigt, dass die Kristallform der Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung Peaks bei Bragg-Winkeln (2  $\theta$   $\pm$  0,2°) von 7,0°, 9,0°, 14,1°, 18,0°, 23,7° und 27,3° mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel (2  $\theta$   $\pm$  0,2°) von 9,5° aufweist.

55

### Beispiel 2

[0062] Eine Kristallumwandlung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 (4) durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die 2,0 g Naphthalin durch eine Mischung aus 1,0 g Naphthalin und 1,0 g Ethylcyclohexan ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. Die erhaltenen Kristalle wiesen das gleiche Röntgen-Beugungsspektrum wie das in **Fig. 4** gezeigte auf.

60

65

### Beispiel 3

[0063] Eine Kristallumwandlung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 (4) durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die 2,0 g Naphthalin durch 2,0 g 1-Methylnaphthalin ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten.

# DE 101 52 122 A 1

Die erhaltenen Kristalle wiesen das gleiche Röntgen-Beugungsspektrum wie das in **Fig. 4** gezeigte auf.

## Beispiel 4

5 [0064] Eine Kristallumwandlung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 (4) durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die 2,0 g Naphthalin durch 1,0 g 2-Methoxinaphthalin und 1,0 g Toluol ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. Die erhaltenen Kristalle wiesen das gleiche Röntgen-Beugungsspektrum wie das in **Fig. 4** gezeigte auf.

10

## Vergleichsbeispiel 1

15 [0065] Eine Kristallumwandlung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 (4) durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die 2,0 g Naphthalin durch 2,0 g n-Octan ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. **Fig. 5** zeigt das Röntgen-Beugungsspektrum dieser Kristalle. **Fig. 5** zeigt, dass die Kristallform Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $6,7^\circ$ ,  $7,4^\circ$  und  $27,2^\circ$  und keine Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $7,0^\circ$  und  $23,7^\circ$  aufweist und sich die Kristallform von der Kristallform der Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung unterscheidet.

## Vergleichsbeispiel 2

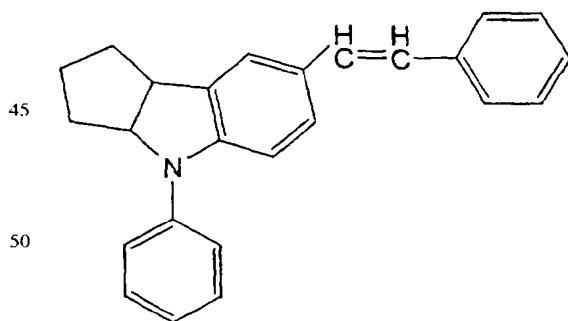
20 [0066] Eine Kristallumwandlung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 (4) durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 0,3 g H<sub>2</sub>Pc, erhalten in Beispiel 1 (3), durch 0,3 g  $\alpha$ -Form-Kupfer-Phthalocyanin (P-1005, hergestellt von Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. **Fig. 6** zeigt das Röntgen-Beugungsspektrum dieser Kristalle. **Fig. 6** zeigt, dass die Kristallform Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $7,0^\circ$ ,  $9,2^\circ$ ,  $10,5^\circ$ ,  $12,5^\circ$ ,  $14,3^\circ$ ,  $18,1^\circ$ ,  $18,6^\circ$ ,  $23,7^\circ$ ,  $26,2^\circ$ ,  $27,3^\circ$  und  $30,4^\circ$  aufweist. Da die Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung keine Peaks bei  $9,2^\circ$ ,  $10,5^\circ$ ,  $12,5^\circ$  und  $18,6^\circ$  aufweist, ist ersichtlich, dass sich die Kristalle von der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung unterscheiden.

## Beispiel 5

30 [0067] 1 Gew. Teil Phthalocyanin-Zusammensetzung, erhalten in Beispiel 1, 1 Gew. Teil eines Polyester-Harzes (Vylon 220, hergestellt von Toyobo Co., Ltd.) und 100 Gew. Teile Methylethylketon wurden zusammen mit Glasperlen 1 h lang dispergiert. Die entstandene Dispersion wurde auf an Aluminium abgeschiedenen Polyester mit einer automatischen Film-Aufbringvorrichtung (Nr. 542AB, Yasuda Seiki Seisakusho Ltd.) aufgebracht, und die aufgebrachte Dispersion wurde getrocknet, um eine Ladungserzeugungsschicht einer Dicke von ca. 0,2  $\mu\text{m}$  zu bilden. Dann wurde die folgende 35 Verbindung (1) mit einem Polyarylat-Harz (U-Polymer, hergestellt von Unitika, Ltd.) in einem Mischverhältnis von 1 : 1 vermischt, und es wurde eine Lösung von 10 Gew.-% der Mischung in Dichlorethan als Lösungsmittel zubereitet. Die Lösung wurde auf die obige Ladungserzeugungsschicht aufgetragen, um eine Ladungsübertragungsschicht einer Dicke von 20  $\mu\text{m}$  zu bilden.

40

## Verbindung (1)



55 [0068] Der so hergestellte doppelschichtige elektrofotografische Fotorezeptor wurde bezüglich elektrofotografischer Eigenschaften mit einem elektrostatischen Papier-Analysegerät (EPA-8200, hergestellt von Kawaguchi Electric Mfg. Co., Ltd.) bewertet. Messbedingungen: Angelegte Spannung: -4,7 kV, Static Nr. 3 (Umdrehungsgeschwindigkeitsmodus des Drehtisches: 10 m/min)

60 [0069] Als Ergebnis zeigte der Fotorezeptor eine hohe Empfindlichkeit oder ein Ladungspotenzial (V0) von -745 V und eine Halb-Verfallsbelichtung (E1/2) von 0,60 Lux  $\times$  s.

[0070] Ferner wurde der Fotorezeptor bezüglich seiner Eigenschaften bei wiederholtem Einsatz bewertet, wobei die Aufladung und die Ladungslösung als 1 Zyklus (Lösche-Lampe: Belichtung mit weißem Licht bei 400 Lux 1 s lang) mit dem obigen Analysegerät wiederholt durchgeführt wurden. Als die Änderung des Ladungspotenzials bei mit 1000 65 Zyklen wiederholtem Einsatz bestimmt und ermittelt wurde, betragen das Ladungspotenzial (V0) im ersten Zyklus -745 V und das Ladungspotenzial (V0) im 1000ten Zyklus -725 V. D. h., der Fotorezeptor zeigte nahezu keinen Abfall beim Potenzial bei wiederholtem Einsatz und ergab stabile Eigenschaften. Ferner betragen die Halb-Verfallsbelichtung (E1/2) im ersten Zyklus 0,60 Lux  $\times$  s und die Halb-Verfallsbelichtung (E1/2) im 1000ten Zyklus ebenfalls 0,60 Lux  $\times$  s

# DE 101 52 122 A 1

und veränderte sich daher nicht. D. h., der Fotorezeptor zeigte und ergab ausgezeichnete Eigenschaften.

Beispiele 6 bis 8 und Vergleichsbeispiele 3 und 4

[0071] Elektrofotografische Fotorezeptoren wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die in Beispiel 1 erhaltene Phthalocyanin-Zusammensetzung durch die Phthalocyanin-Zusammensetzungen, erhalten in den in Tabelle 1 angegebenen Beispielen oder durch Phthalocyanin-Zusammensetzungen, erhalten in den in Tabelle 1 angegebenen Vergleichsbeispielen, ersetzt wurden. Tabelle 1 zeigt elektrofotografische Eigenschaften der elektrofotografischen Fotorezeptoren.

Bsp. oder Vgl. Bsp.	Phthalocyanin- Zusammensetzung	1. Zyklus		1000. Zyklus	
		V0 (V)	E1/2 *	V0 (V)	E1/2 *
Bsp. 6	Bsp. 2	-735	0,60	-715	0,60
Bsp. 7	Bsp. 3	-720	0,59	-700	0,59
Bsp. 8	Bsp. 4	-725	0,61	-705	0,61
Vgl. Bsp. 3	Vgl. Bsp. 1	-575	1,83	-350	3,20
Vgl. Bsp. 4	Vgl. Bsp. 2	-240	1,20	-30	2,22

(\* = Lux x s)

Bsp. = Beispiel, Vgl. Bsp. = Vergleichsbeispiel

[0072] Die in Vergleichsbeispiel 3 eingesetzte Phthalocyanin-Zusammensetzung wurde durch Kristallumwandlung unter Anwendung von keinem Naphthalin erhalten und wies deshalb eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $6,7^\circ$ ,  $7,4^\circ$  und  $27,2^\circ$  und mit keinen Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $7,0^\circ$  und  $23,7^\circ$  auf, und ihre Kristallform unterschied sich von der Kristallform der Phthalocyanin-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung. Daher ergab die Phthalocyanin-Zusammensetzung im Vergleichsbeispiel 3 einen elektrofotografischen Fotorezeptor, der ein nur niedriges Ladungspotenzial V0 und eine nur niedrige Empfindlichkeit aufwies und sich bei wiederholtem Einsatz stark verschlechterte. Die in Vergleichsbeispiel 4 eingesetzte Phthalocyanin-Zusammensetzung wurde durch Verwendung von Kupfer-Phthalocyanin anstatt H<sub>2</sub>Pc erhalten. Als Ergebnis ergab die Phthalocyanin-Zusammensetzung in Vergleichsbeispiel 4 einen elektrofotografischen Fotorezeptor, der ein nur niedriges Ladungspotenzial V0 und eine nur niedrige Empfindlichkeit aufwies und sich bei wiederholtem Einsatz extrem verschlechterte.

## Beispiel 9

[0073] 5 Gew. Teile der in Beispiel 1 erhaltenen Phthalocyanin-Zusammensetzung und 100 Gew. Teile Tetrahydrofuran wurden in einer Kugel-Mühle zusammen mit Zirkonoxid-Perlen dispergiert. Nach 48 h wurden 50 Gew. Teile Verbindung (1), 100 Gew. Teile Polycarbonat-Harz (PC'Z-200, hergestellt von Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) und 700 Gew. Teile Tetrahydrofuran zur oben erhaltenen Dispersion gegeben. Ferner wurde die entstandene Mischung in einer Kugel-Mühle 30 min lang dispergiert, worauf die Mischung auf an Aluminium abgeschiedenen Polyestern mit einer Aufbringvorrichtung aufgebracht wurde, um eine lichtempfindliche Schicht einer Dicke von ca. 15  $\mu\text{m}$  zu bilden. Der so hergestellte einschichtige Fotorezeptor wurde bezüglich elektrofotografischer Eigenschaften in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 bewertet. Allerdings wurde lediglich die angelegte Spannung auf +5 kV abgeändert. Als Ergebnis betrugen in einem ersten Zyklus das Ladungspotenzial (V0) +475 V und die Halb-Verfallsbelichtung (E1/2) 0,68 Lux x s, und im 1000ten Zyklus beträgt das Ladungspotenzial (V0) +450 V und die Halb-Verfallsbelichtung (E1/2) 0,68 Lux x s. D. h., der Fotorezeptor zeigte und ergab ausgezeichnete Eigenschaften.

## Patentansprüche

1. Phthalocyanin-Zusammensetzung, die mindestens ein Oxititan-Phthalocyanin und ein Metall-freies Phthalocyanin aufweist und eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln von ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $7,0^\circ$ ,  $9,0^\circ$ ,  $14,1^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $23,7^\circ$  und  $27,3^\circ$  im CuK $\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum und mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel von ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von  $9,5^\circ$  im CuK $\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum aufweist.
2. Phthalocyanin-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die ferner weiteres Phthalocyanin zusammen mit dem Oxititan-Phthalocyanin und dem Metall-freien Phthalocyanin enthält.
3. Phthalocyanin-Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, worin der Gehalt des weiteren Phthalocyanins 100 Gew. Teile oder weniger pro 100 Gew. Teile des Metall-freien Phthalocyanins beträgt.
4. Phthalocyanin-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die, pro 100 Gew. Teile des Oxititan-Phthalocyanins, 0,1 bis 50 Gew. Teile des Metall-freien Phthalocyanins allein oder 0,1 bis 50 Gew. Teile einer Mischung aus dem Metallfreien Phthalocyanin und weiterem Phthalocyanin enthält.

# DE 101 52 122 A 1

5. Phthalocyanin-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die als ein Ladungserzeugungsmaterial in einer lichtempfindlichen Schicht eines elektrofotografischen Fotorezeptors verwendet wird.

6. Verfahren zur Herstellung einer Phthalocyanin-Zusammensetzung, wobei man eine Kristallumwandlungsbehandlung eines amorphen Oxititan-Phthalocyanins und eines amorphen Metall-freien Phthalocyanins in einem Lösungsmittel, das Wasser und ein Naphthalin enthält, durchführt, um diese in eine Zusammensetzung zu überführen, die ein Oxititan-Phthalocyanin und ein Metall-freies Phthalocyanin enthält und eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln von  $(2\theta \pm 0,2^\circ)$  von  $7,0^\circ$ ,  $9,0^\circ$ ,  $14,1^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $23,7^\circ$  und  $27,3^\circ$  im  $\text{CuK}\alpha$ -1,541-Å-Röntgen-Beugungsspektrum und mit keinem Peak bei einem Bragg-Winkel von  $(2\theta \pm 0,2^\circ)$  von  $9,5^\circ$  im  $\text{CuK}\alpha$ -1,541 Å-Röntgen-Beugungsspektrum aufweist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 6, worin das amorphe Oxititan-Phthalocyanin und das amorphe Metall-freie Phthalocyanin Produkte sind, die durch Überführung des Oxititan-Phthalocyanins und des Metall-freien Phthalocyanins in den amorphen Zustand mit einem Säure-Pastenverfahren erhalten werden.

15. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das Wasser in einer Menge von 2 bis 100 Gew. Teilen verwendet wird, wenn die Gesamtmenge des amorphen Oxititan-Phthalocyanins und des amorphen Metall-freien Phthalocyanins 1 Gew. Teil beträgt.

19. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das Naphthalin in einer Menge von 10 bis 5000 Gew. Teilen pro 100 Gew. Teile der Gesamtmenge des amorphen Oxititan-Phthalocyanins und des amorphen Metall-freien Phthalocyanins verwendet wird.

20. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die Kristallumwandlungsbehandlung bei einer Temperatur von 80 bis 100°C durchgeführt wird.

25. Elektrofotografischer Fotorezeptor, umfassend ein elektrisch leitfähiges Substrat und eine darauf ausgebildete lichtempfindliche Schicht, worin die lichtempfindliche Schicht die in Anspruch 1 definierte Phthalocyanin-Zusammensetzung als ein Ladungserzeugungsmaterial enthält.

30. Elektrofotografischer Fotorezeptor gemäß Anspruch 11, worin eine einschichtige lichtempfindliche Schicht, die ein Ladungserzeugungsmaterial, ein Ladungsübertragungsmaterial und ein filmbildendes Bindemittelharz umfasst, auf dem elektrisch leitfähigen Substrat ausgebildet ist.

35. Elektrofotografischer Fotorezeptor gemäß Anspruch 12, worin das Ladungsübertragungsmaterial ein Loch-übertragendes Material oder ein Elektron-übertragendes Material ist.

40. Elektrofotografischer Fotorezeptor gemäß Anspruch 11, worin eine mehrschichtige lichtempfindliche Schicht mit einer Ladungserzeugungsschicht, umfassend ein Ladungserzeugungsmaterial und ein filmbildendes Bindemittelharz, und eine Ladungsübertragungsschicht, umfassend ein Ladungsübertragungsmaterial und ein filmbildendes Bindemittelharz, auf dem elektrisch leitfähigen Substrat ausgebildet ist.

45. Elektrofotografischer Fotorezeptor gemäß Anspruch 14, worin das Ladungsübertragungsmaterial ein Loch-übertragendes Material oder ein Elektron-übertragendes Material ist.

35 Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

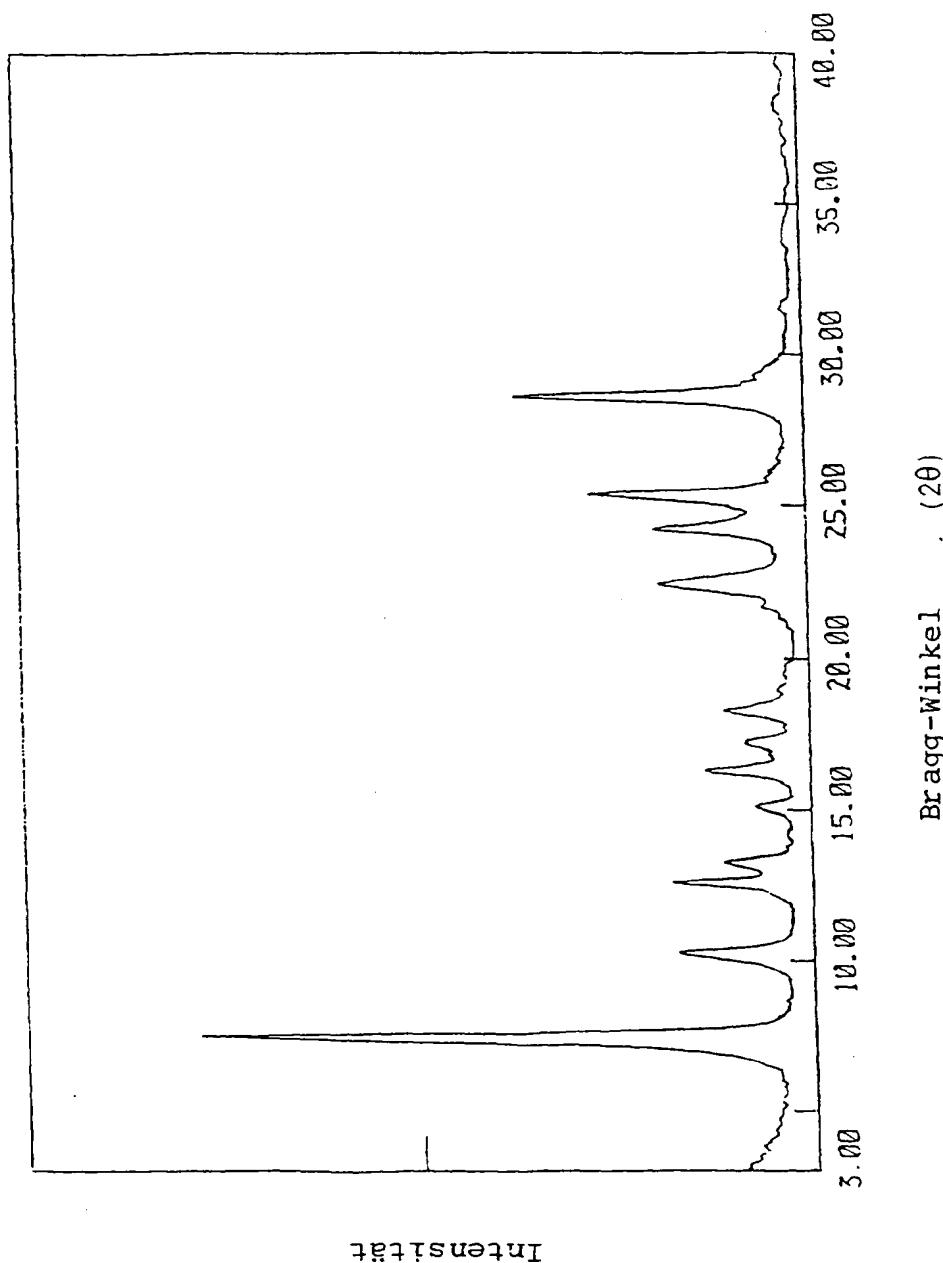
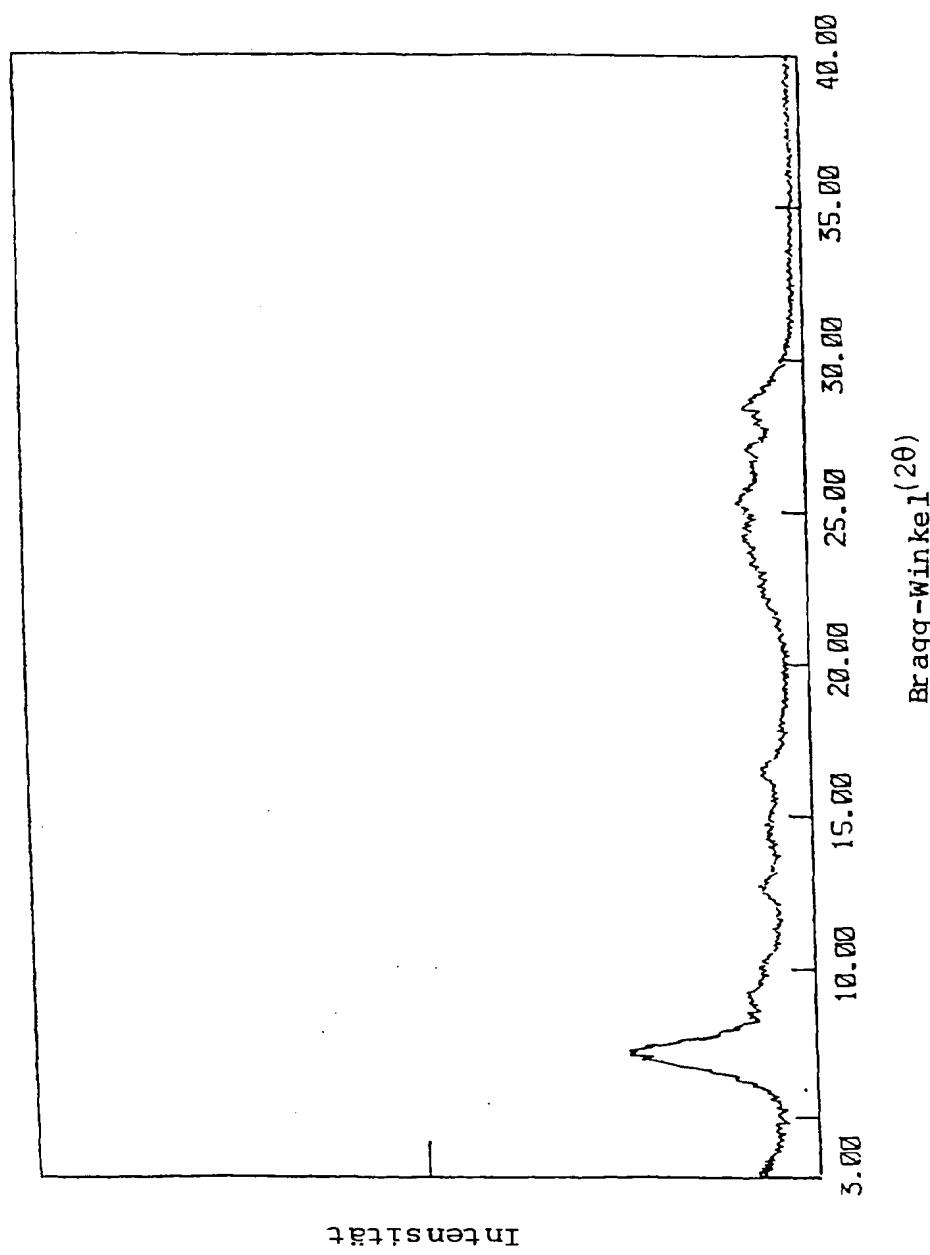


Fig. 2



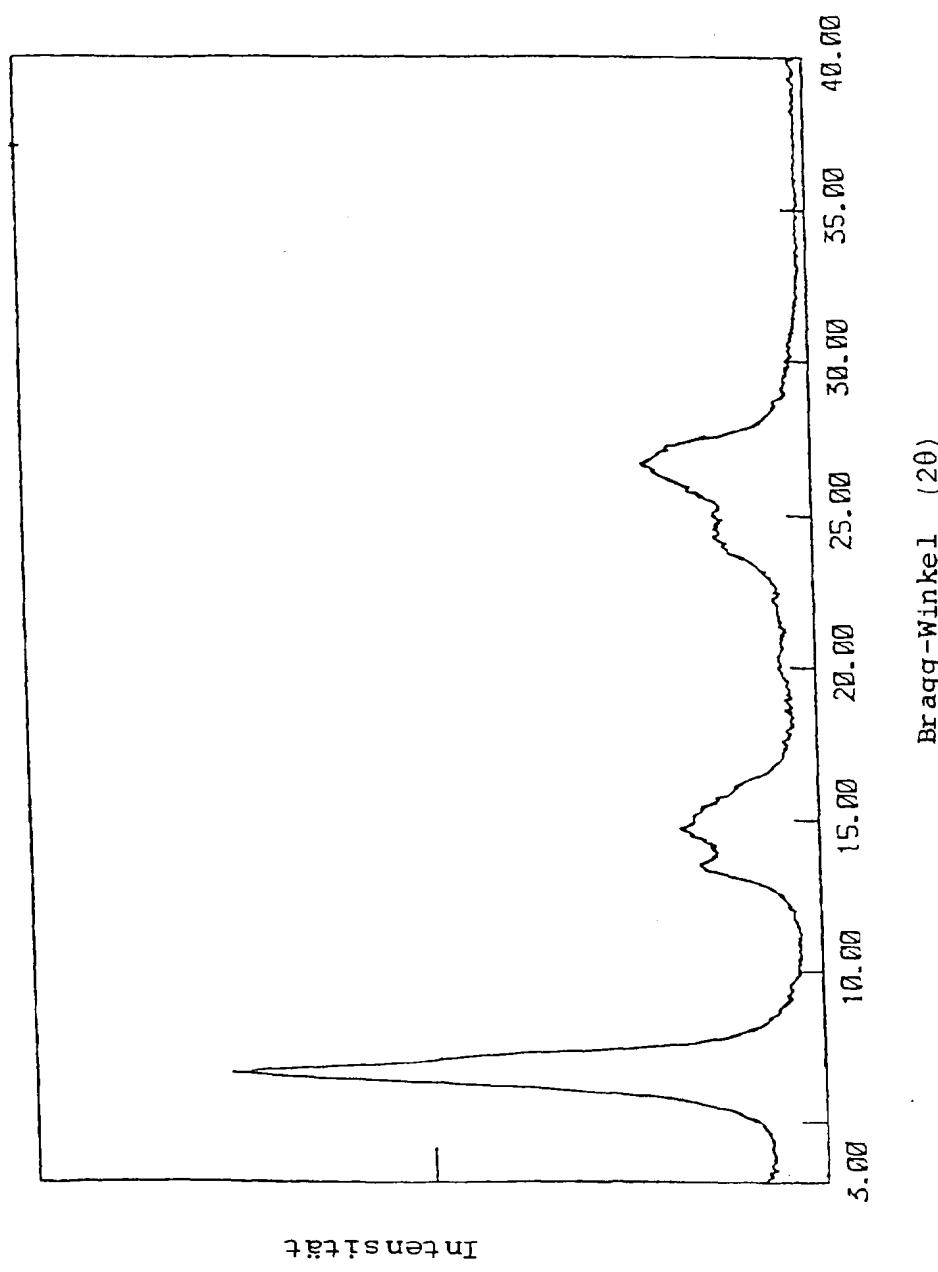


Fig. 3

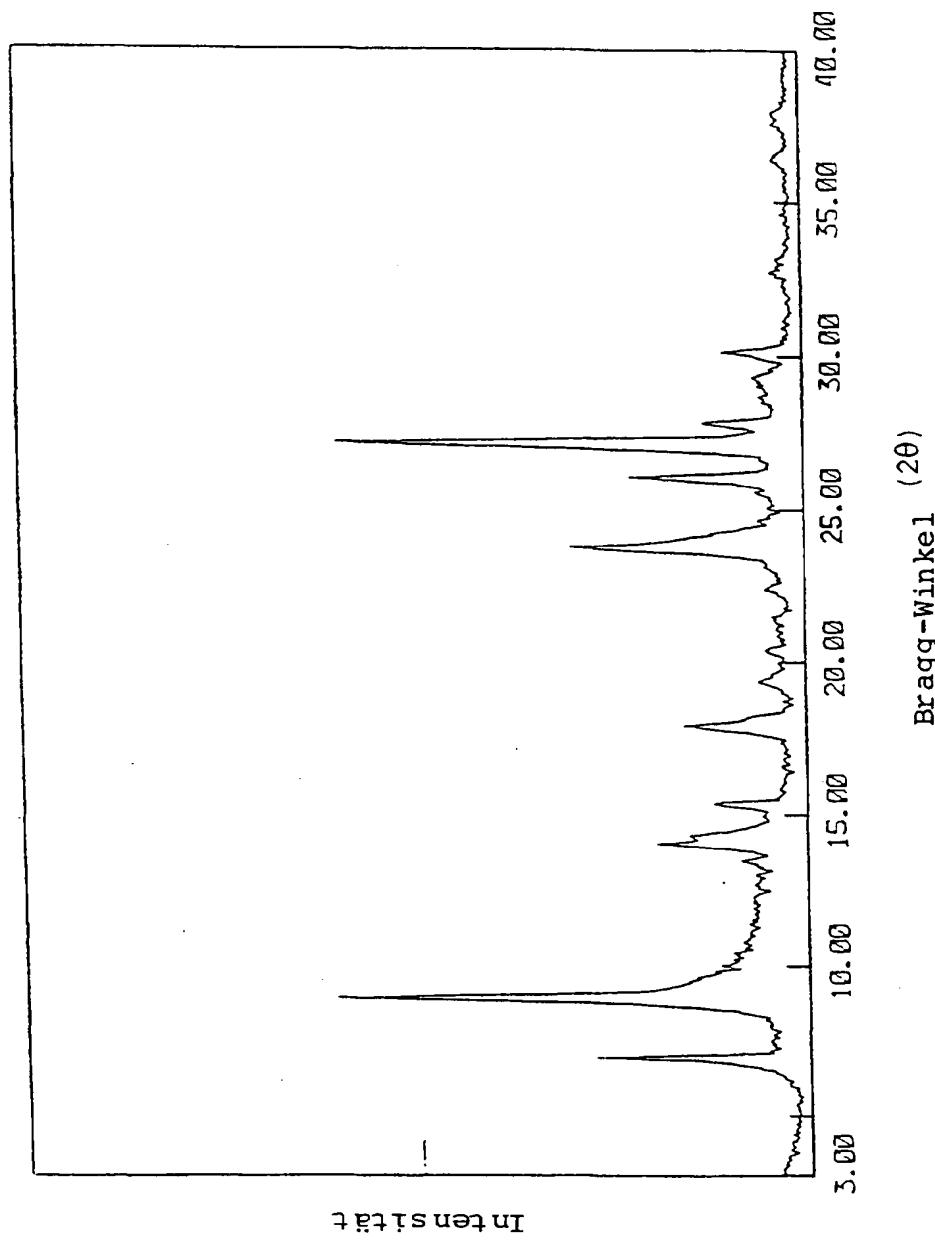


Fig. 4

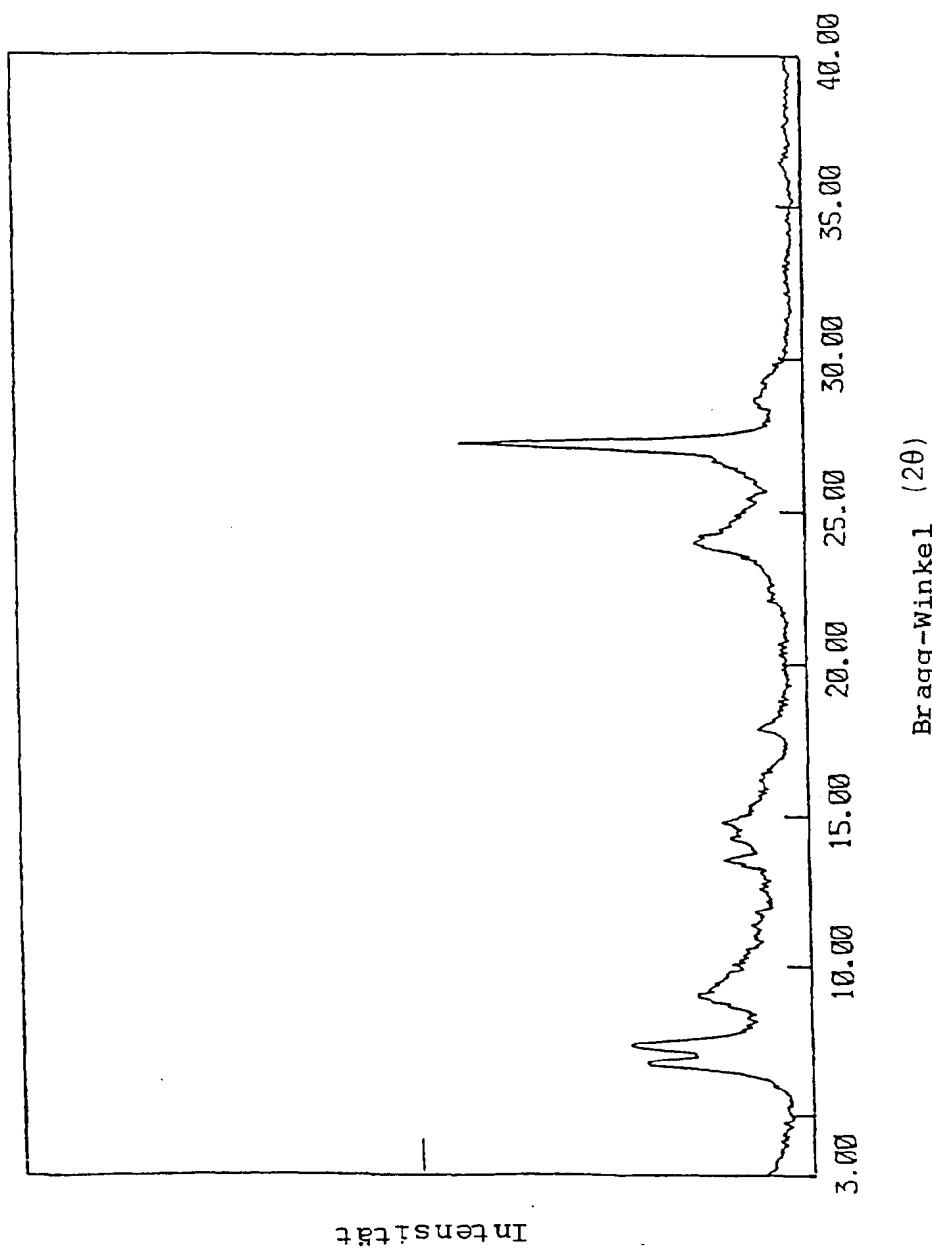


Fig. 5

Fig. 6

